

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-258636

(43) 公開日 平成4年(1992)9月14日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/06	NUB	6939-4 J		
C 0 8 J 3/12	CFH Z	7918-4 F		
C 0 8 L 83/04	LR Y	6939-4 J		
// C 0 8 L 83:04				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-41088  
(22) 出願日 平成3年(1991)2月12日

(71) 出願人 000004178  
日本合成ゴム株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号  
(72) 発明者 中村 克宏  
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内  
(72) 発明者 松原 靖典  
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内  
(72) 発明者 加藤 稔  
東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 布施 美千栄 (外2名)  
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリシロキサン複合重合体粒子の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 有用性が高いにもかかわらず、有機系重合体との相溶性が悪いため従来製造が困難であったポリシロキサン複合重合体粒子を、効率よく容易に製造することのできる製造方法を提供する。

【構成】 水系分散媒中に分散された有機系重合体粒子の存在下において、一般式  $R_nSiO_{(4-n)/2}$  (式中、Rは置換または非置換の1価の炭化水素基、nは0～3の整数を示す) で表されるオルガノシロキサンの縮合反応を進行させることにより、ポリシロキサンを複合化させた重合体粒子を得る。このとき、オルガノシロキサンは有機系重合体粒子に吸収されることが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水系分散媒中に分散された有機系重合体粒子の存在下において、一般式 $R_nSiO_{(4-n)/2}$ （式中、Rは置換または非置換の1価の炭化水素基、nは0～3の整数を示す）で表されるオルガノシロキサンとの縮合反応を進行させることにより、ポリシロキサンを複合化させた重合体粒子を得ることを特徴とするポリシロキサン複合重合体粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、無機系重合体と有機系重合体とが複合化された粒子の製造方法に関し、更に詳細には有機系重合体が連続相となった重合体粒子にポリシロキサンが共存するポリシロキサン複合重合体粒子の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリシロキサンは、優れた耐熱性、耐水性、耐有機薬品性、耐酸性、耐アルカリ性、耐油性、無機基材に対する密着性を有し、例えば特公昭52-39691号公報に開示されたように、コーティング剤等の分野に広く使用されている。

【0003】 しかし、ポリシロキサンは他の炭素系高分子とブレンドして使用した場合、両者の相溶性が悪いために上記の有用な性質が発現しにくく、使用分野に限界があった。

【0004】 このような問題点を解消して各種の用途にポリシロキサンを使用するための手段として、ポリシロキサンの低分子量重合体の分散体を調製し、これを他の有機系重合体の分散体と混合し、その後分散媒を除去することにより両者を複合化する方法が考えられる。しかし、この方法では、① ポリシロキサンを良好に分散させるための分散媒が限定され、しかも長期間安定に保存するために分散助剤の添加が必要となり、これがポリシロキサンと有機系重合体との相溶性を低下させる。

【0005】 ② そもそも相溶性の悪いポリシロキサンと他の有機系重合体とを分散体として混合しても、分散媒を除去する際に不均一な混合状態になる。等の欠点を有し、必ずしも工業上十分な利用価値を有するものとはならない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上の背景のもとになされたもので、その目的とするところは、有用性が高いにもかかわらず、有機系重合体との相溶性が悪いために従来製造が困難であったポリシロキサン複合重合体粒子を効率よく容易に製造することのできる製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明のポリシロキサン複合重合体粒子の製造方法の特徴とするところは、水系分散媒中に分散された有機系重合体粒子の存在下にお

て、一般式 $R_nSiO_{(4-n)/2}$ （式中、Rは置換または非置換の1価の炭化水素基、nは0～3の整数を示す）で表されるオルガノシロキサンの縮合反応を進行させることにより、ポリシロキサンを複合化させた重合体粒子を得る点にある。

## 【0008】

【作用】 本発明においては、有機系重合体粒子が分散された系において前記一般式で表されるオルガノシロキサンを縮合反応させることにより、このオルガノシロキサンが有機系重合体粒子に吸着しないしは吸収された状態で重合され、その結果、有機系重合体とポリシロキサンとが共存する粒子を効率よく得ることができる。

## 構成

以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】 本発明の製造方法において用いるオルガノシロキサンは、一般式 $R_nSiO_{(4-n)/2}$ で表わされる構造単位を有するものであり、連鎖状、分岐状または環状構造を有するが、好ましくは環状構造を有するオルガノシロキサンである。

【0010】 式中、Rは置換または非置換の1価の炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、フェニル基およびそれらをハロゲン原子またはシアノ基で置換した置換炭化水素基などを挙げることができる。

【0011】 また、前記平均組成式中、nの値は0～3の整数である。

【0012】 前記オルガノシロキサンの具体例としては、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン、テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ペンタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロテトラシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどの環状化合物のほか、直鎖状あるいは分岐状のオルガノシロキサンを挙げることができる。

【0013】 これらのオルガノシロキサンは、1種単独または2種以上を併用することができ、他の例えばチタン、アルミニウム等の金属アルコキシドと併用することもできる。また、これらのオルガノシロキサンは必要に応じて有機溶媒に溶解させて使用することもできる。

【0014】 本発明において、有機系重合体粒子は重合系のシードとして機能し、オルガノシロキサンは、好ましくは有機系重合体粒子（以下、「重合体シード」という）に吸着しないしは吸収され状態で重合される。

【0015】 重合体シードの水系分散体は特に制限されるものではなく、例えば乳化重合によって得られる平均粒子径0.05～10μmの分散粒子よりなるポリスチレン

3

ラテックス、ポリブタジエンラテックス、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリルエステル共重合体ラテックス、メタアクリルエステル共重合体ラテックス、その他あらゆる公知のラテックスを用いることができる。また、溶液重合などによって得られた重合体を乳化剤によって水中に再分散して形成される公知の再乳化ラテックス、天然ゴムラテックスもしくはその濃縮物等を用いることもできる。

【0016】重合体シードの使用量は、オルガノシロキサン1重量部に対し、好ましくは0.001~1000重量部、さらに好ましくは0.01~100重量部である。

【0017】本発明の製造において用いられる水系分散媒は、水単独もしくは水に良く混合するケトン類、低級アルコール類、エステル類等を含むことができる。これらの有機溶剤は、水に対して1~100%程度の割合で使用することが可能であるが、重合体シードの分散状態を良好に保つためには70%以下、好ましくは50%以下の割合で使用されることが望ましい。

【0018】本発明において、重合体シード中にオルガノシロキサンを吸収させることは、重合体シードが分散された水系分散体中にオルガノシロキサンを添加し、系を良く攪拌することにより容易に達成される。

【0019】上記重合体シードにオルガノシロキサンを効率よく吸収させるために、必要に応じて、水に対する溶解度が10%重量%以下の溶媒を予め重合体シードに吸収させておくことも可能である。また、系をpH4~10、好ましくはpH5~9、さらに好ましくはpH6~8に調整し、温度90℃以下、好ましくは70℃以下、さらに好ましくは50℃以下、特に好ましくは30℃以下の条件下で、オルガノシロキサンを添加、吸収させることが望ましい。

【0020】オルガノシロキサンの縮合反応は、反応温度および水素イオン濃度を調整することにより容易に制御され、ポリシロキサンの重合度をコントロールできる。

【0021】オルガノシロキサンの縮合反応は、通常温度30℃以上、好ましくは50℃以上、さらに好ましくは80℃以上で行うことができ、例えば乳化剤の存在下において行うことができる。この乳化剤は界面活性剤の役目を果たすと同時にオルガノシロキサンの縮合反応の触媒として機能するものであり、かかる乳化剤としては脂肪族置換ベンゼンスルホン酸が好ましい。

【0022】本発明において、オルガノシロキサンは重合体シードに吸収された状態で縮合反応しても、あるいは重合体シードに吸収されずに例えば吸着した状態で縮合反応してもよいが、より相溶性に優れた複合粒子を得るためには、オルガノシロキサンが重合体シードに吸収されて縮合反応することが好ましい。その際重合体シードに吸収され縮合反応されるオルガノシロキサンは、使用される全オルガノシロキサンの好ましくは5重量%以

4

上、さらに好ましくは10重量%以上、特に好ましくは30重量%以上である。

【0023】次に、上述した本発明の製造方法によって得られる重合体粒子について述べる。

【0024】本発明の製造方法によって得られた重合体粒子は、重合体シードを構成する有機系重合体と、オルガノシロキサンの縮合によって形成されるポリシロキサンとの複合粒子である。そして、この複合粒子の代表的な形態としては、重合体シードを構成する有機系高分子の連続相中にポリシロキサンが島状あるいは相互進入網目(IPN)化した状態、有機系高分子の周囲を全体あるいは部分的にポリシロキサンが被覆するカプセル化状態などで共存する構造がある。

【0025】本発明の製造方法によって得られた複合重合体粒子におけるポリシロキサンの形態は、用いるオルガノシロキサンと重合体シードとの親和性、縮合して得られるポリシロキサンと重合体シードとの親和性、ならびに重合体シードとポリシロキサンの量比に依存している。

【0026】また、最終的に得られる複合重合体粒子の平均粒子径が大きくなると、水性分散体の分散安定性が低下して複合重合体粒子が凝面するようになり、水性分散体の状態で使用する場合には実用上支障きたす。複合重合体粒子の分散安定性は、重合体粒子の密度、水分分散媒の粘度、固形分の濃度等により影響を受けるが、重合体粒子の粒子径を粒子が熱運動によって運動可能な範囲とほぼ対応する5μm以下、好ましくは2μm以下、更に好ましくは1μm以下とすることにより、かかる分散安定性を良好なものとすることができる。

【0027】このようにして得られる複合重合体粒子は、無機有機複合材料としてそのまま使用してもよいし、場合によっては熱分解などにより有機質部分を除去して無機質粒子として用いてもよい。

【0028】

【実施例】以下、本発明の実施例について述べるが、本発明がこれらに限定されるものではない。

【0029】なお、実施例中の「部」および「%」は重量基準で示す。

〈実施例1〉還流冷却器、攪拌機を備えた反応容器に蒸留水200部、ブタジエン65部、スチレン30部、アクリル酸5部、過硫酸カリウム0.5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部を仕込み、60~80℃で攪拌しながら乳化重合を行ない、重合体シードの分散体たるスチレン-ブタジエン共重合体ラテックスを得た。この共重合体ラテックス100部(固形分換算重量)を還流冷却器、攪拌機を備えた反応容器に入れ、反応容器を25℃に保った状態で、分散体のpHを12.0に調整した。ついで、テトラメチルシクロテトラシロキサン10部を入れ、約30分間にわたり強く攪拌した。その後、反応容器を90℃に昇温し5時間反応さ

せ、5℃で48時間冷却した。このようにして得られたラテックスにおいては、凝固物の発生は観察されなかった。また、このラテックスを長時間放置したところ、分散粒子の分離もなく安定した分散状態を維持し得ることが確認された。

〔実施例2〕実施例1のステレン-ブタジエン共重合体ラテックス100部のかわりに、ステレン-ブタジエンラテックス「#0589」（日本合成ゴム（株）製）100部を用い、テトラメチルシクロテトラシロキサン10部のかわりにペンタメチルシクロテトラシロキサン10部を用いた他は、実施例1と同様にして重合体粒子の水性分散体を得た。

〔実施例3〕実施例1のステレン-ブタジエン共重合体ラテックス100部のかわりにステレン-ブタジエン共重合体ラテックス「#0545」（日本合成ゴム（株）製）100部を用い、テトラメチルシクロテトラシロキサン10部のかわりにペンタメチルシクロテトラシロキサン10部を用いた他は、実施例1と同様にして重合体粒子の水性分散体を得た。

〔実施例4〕実施例1のステレン-ブタジエン共重合体ラテックス100部のかわりにアクリルエステル共重合体ラテックス「AE527」（日本合成ゴム（株）製）100部を用い、テトラメチルシクロテトラシロキサン10部のかわりにオクタメチルシクロテトラシロキサン1部を用いた他は、実施例1と同様にして共重合体粒子の水性分散体を得た。

〔実施例5〕実施例1のステレン-ブタジエン共重合体ラテックス100部のかわりに、アクリルエステル共重合体ラテックス「AE316（A）」（日本合成ゴム（株）製）100部を用い、テトラメチルシクロテトラシロキサン10部のかわりにオクタメチルシクロテトラシロキサン10部を用いた他は、実施例1と同様にして重合体粒子の水性分散体を得た。

〔実施例6〕実施例1のステレン-ブタジエン共重合体ラテックス100部のかわりにアクリルエステル共重合体ラテックス「AE130」（日本合成ゴム（株）製）100部を用い、テトラメチルシクロテトラシロキサン10部のかわりにオクタメチルシクロテトラシロキサン50部を用いた他は、実施例1と同様にして重合体粒子の水性分散体を得た。

〔実施例7〕実施例1のステレン-ブタジエン共重合体ラテックス100部のかわりにアクリルエステル共重合体ラテックス「AE513（A）」（日本合成ゴム（株）製）100部を用い、テトラメチルシクロテトラシロキサン10部のかわりに、オクタメチルシクロテトラシロキサン10部を用いた他は、実施例1と同様にして重合体粒子の水性分散体を得た。

〔実施例8〕実施例1のステレン-ブタジエン共重合体ラテックス100部のかわりに、ソープ・フリー重合によって製造されたポリステレンラテックス「IMMUTEX」

（日本合成ゴム（株）製）100部を用い、テトラメチルシクロテトラシロキサン10部のかわりにヘキサメチルシクロトリシロキサン10部を用いた他は、実施例1と同様にして重合体粒子の水性分散体を得た。

〔比較例1〕乳化重合で得たステレン-ブタジエン共重合体ラテックス「#0589」（日本合成ゴム（株）製）100部（固形分換算重量）を蒸留水によって希釈し、300部とした。

〔比較例2〕オクタメチルシクロテトラシロキサン100部、濃度10%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.3部（固形分換算重量）を蒸留水によって希釈して200部とし、これを還流冷却器、攪拌機を備えた反応容器に入れ、よく攪拌混合した。その後、反応容器を70℃に昇温し、3時間反応させた。転化率99%で透明なポリシロキサンの水性分散体を得た。

【0030】さらに、乳化重合で得られたステレン-ブタジエン共重合体ラテックス「#0589」（日本合成ゴム（株）製）100部（固形分換算重量）を蒸留水によって希釈して300部としたものに、上記ポリシロキサンの水性分散体5.1部（固形分換算重量）を混合し、均一な水性分散体を得た。

〔比較例3〕比較例2のステレン-ブタジエン共重合体ラテックス「#0589」100部のかわりに、アクリルエステル共重合体ラテックス「AE316（A）」（日本合成ゴム（株）製）100部を用いた他は、比較例2と同様にして水性分散体を得た。

〔比較例4〕反応容器に比較例2のポリシロキサンの水性分散体5.1部（固形分換算重量）、蒸留水200部、ブタジエン65部、ステレン30部、アクリル酸5部、過硫酸カリウム0.5部を仕込み、60～80℃で攪拌しながら乳化重合を行い、共重合体ラテックスを得た。

【0031】実施例1～8で得られた重合体粒子について、その断面を透過型電子顕微鏡によって観察した結果、該粒子内にポリシロキサンが複合化されていることが確認された。

【0032】以上の実施例1～8および比較例1～4の各水性分散体を基板に塗布し、熱風乾燥機において50℃で12時間放置し、膜厚2.0mmのフィルムを作成した。なお、実施例4、6、8の水性分散体については、カルピトール20部を添加してフィルムを作成した。このフィルムに関し、下記事項（1）～（3）について調べたところ、表1に示す結果を得た。

#### （1）水の接触角

エルマ光学（株）製の接触角測定装置を用い、フィルム上に蒸留水を滴下して測定した。

#### （2）密着性試験

JIS K5400の試験法により密着性を測定した。基板は亜鉛鉄板を用いた。試験の評価基準は下記の通りとした。

【0033】◎…はがれない

○…はがれが全面積の10%未満

△…はがれが全面積の10%以上50%未満

×…はがれが全面積の50%以上

(3) 耐候性試験

サンシャインウェザーメーター (スガ試験機 (株) 製、\*

\*Dew Cycle WBL-SUN-DC型) を用い、300時間暴露後の黄変度を調査した。黄変度はSMカラーコンピュータ (スガ試験機 (株) 製SM-5-1S-3B型) を用いて測定した。

【0034】

【表1】

	水の接触角 (度)	密着性	耐候性 黄変度(ΔYI)
実施例1	85	◎	6
実施例2	82	◎	9
実施例3	80	◎	7
実施例4	77	○	8
実施例5	90	◎	7
実施例6	93	◎	4
実施例7	94	○	3
実施例8	80	◎	6
比較例1	28	×	23
比較例2	70	△	9
比較例3	75	△	10
比較例4	66	△	9

表1の結果から明らかなように、実施例の重合体フィルムは、ポリシロキサンを含まないフィルムの場合 (比較例1) はもとより、共重合体ラテックスとポリシロキサンの分散体との混合によって得られる重合体フィルム (比較例2、3) およびポリシロキサン分散体の存在下での共重合により得られた重合体フィルム (比較例4) に比較して、水との接触角 (撥水性) が大きい。特に、有機系重合体としてアクリルエステル共重合体を用い、オルガノシロキサンとしてオクタメチルシクロテトラシロキサンを10部以上用いた場合 (実施例5~7) には、その効果が顕著である。

【0035】また、表1の結果から明らかなように、実施例の重合体フィルムは、ポリシロキサンを含まないフィルムの場合 (比較例1) はもとより、共重合体ラテックスとポリシロキサンとの分散体との混合によって得られる重合体フィルム (比較例2、3) に比較して、格段に優れた密着性を有している。特に、オルガノシロキサンを10部~50部用いた場合 (実施例1~3、5、6、8) には、その効果が極めて顕著である。

【0036】また、表1の結果から明らかなように、実施例の重合体フィルムは、ポリシロキサンを含まないフ

ィルムの場合 (比較例1) に比較して、格段に優れた耐候性を有している。特に、オルガノシロキサンを50部以上用いた場合 (実施例6、7) には、その効果が顕著である。

【0037】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、水系分散媒中に分散した有機系重合体シードの存在下において、特定のオルガノシロキサンの縮合反応を進行させることにより、ポリシロキサンを同一粒子内に共存、複合化した重合体粒子の水性分散体を高収率で容易に製造することができる。

【0038】本発明によって得られるポリシロキサン複合重合体は、ポリシロキサンの優れた耐溶剤性、耐熱性、耐候性、密着性を重合体シードを構成する有機系重合体に付加せしめた重合体となり、極めて多種の用途に使用することができる。特に水性分散体の状態で用いられる用途、例えば紙塗被用組成物、カーベット用パッキング剤、アスファルト組成物、フォームラバー、塗料、粘接着剤に、さらにはゴムあるいは樹脂に好適であり、これらの各種材料の強度ならびに耐熱性等の改良、改質に効果的である。

フロントページの続き

(72)発明者 平春 晃男

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内